Aus der Abteilung für Werkstoffkunde
(Prof. Dr. med. dent. J. Viohl)
des Instituts für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Fachbereichs Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

---

LÖSLICHKEITSUNTERSUCHUNGEN VON SILIKATZEMENTEN NACH DER FDI-SPEZIFIKATION NR. 5 UND MIT DER KOLORIMETRISCHEN PHOSPHATBESTIMMUNG

Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Wolfram Hannemann
aus Berlin

1976

Aus der Abteilung für Werkstoffkunde
(Prof. Dr. med. dent. J. Viohl)
des Instituts für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Fachbereichs Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

---

LÖSLICHKEITSUNTERSUCHUNGEN VON SILIKATZEMENTEN NACH DER FDI-SPEZIFIKATION NR. 5 UND MIT DER KOLORIMETRISCHEN PHOSPHATBESTIMMUNG

Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Wolfram Hannemann
aus Berlin

1976

Referent: Professor Dr. Joachim Viohl
Korreferent: Professor Dr. Heinrich Newesely

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches
Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Promoviert am: 28. Mai 1976

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	EINLEITUNG	7
2.	SCHRIFTTUMSÜBERSICHT	8
2.1.	Allgemeines	8
2.2.	Löslichkeit	9
2.3.	Untersuchungsmethoden	11
3.	EIGENE UNTERSUCHUNGEN	12
3.1.	Methodik	12
3.1.1.	Herstellung der Probe	12
3.1.2.	Löslichkeitsbestimmung nach der FDI-Spezifikation Nr. 5	13
3.1.3.	Löslichkeitsbestimmung nach der kolorimetrischen Methode	14
3.2.	Versuchsmaterial	16
3.3.	Vorversuche	17
3.4.	Herstellung der Reagenzien	18
3.5.	Versuchsdurchführung bei handgemischten Proben	20
3.5.1.	Herstellung der Prüfkörper	20
3.5.2.	Versuchsablauf	21
3.5.2.1.	Gravimetrische Methode	21
3.5.2.2.	Kolorimetrische Methode	21
3.5.3.	Ergebnisse	23
3.6.	Versuchsdurchführung bei Proben aus Kapseln	25

		Seite
3.6.1.	Herstellung der Prüfkörper	25
3.6.2.	Versuchsablauf	26
3.6.3.	Ergebnisse	26
4.	DISKUSSION	31
4.1.	Methodik	31
4.2.	Ergebnisse	32
4.2.1.	Handgemischte Proben	32
4.2.2.	Kapselproben	36
5.	KLINISCHE HINWEISE	37
6.	ZUSAMMENFASSUNG	38
7.	SCHRIFTTUM	40
8.	TABELLENANHANG	43

1. EINLEITUNG

Seit Silikatzemente hergestellt werden, versucht man diese zu verbessern. In Labor- und Klinikversuchen werden sie auf chemische und physikalische Eigenschaften geprüft. Die Laborversuche erfolgen häufig nach einer Spezifikation, die 1938 durch die American Dental Association herausgegeben, 1961 von der Fédération Dentaire Internationale übernommen worden und 1972 als deutsche Norm DIN 13 902 erschienen ist. Die Minimalanforderungen wurden und werden auch weiterhin dem heutigen Stand der Silikatzementforschung angepaßt.

Mit der Einführung der Kapselzemente wird es besonders für den Löslichkeitstest schwierig, die in der Spezifikation geforderten Prüfkörpergrößen herzustellen. Die British Standard Institution schlägt daher zur Prüfung von Kapselzementen eine neue Methode vor.

Es soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob diese Methode durchführbar ist und inwieweit Vergleiche mit der herkömmlichen Versuchsdurchführung möglich sind. Ferner wird untersucht, ob die Möglichkeit besteht, bei den hier verwendeten kleineren Prüfkörpern die Form während des gesamten Versuchs nicht zu entfernen; dies bedeutet eine große Erleichterung der Versuchsdurchführung.

2. SCHRIFTTUMSÜBERSICHT

2.1. Allgemeines

Im Jahr 1878 wird erstmalig von Fletcher ein Silikatzement hergestellt, welcher jedoch nicht den Anforderungen genügte, die an einen derartigen Werkstoff für die Verwendung im Munde gestellt werden müssen.

So wird 1903 von Steenbock ein neuer Zement entwickelt, der ein Jahr später von Ascher vertrieben wird. Doch treten auch bei diesem Zement erhebliche Mängel auf. Er verfärbt sich, löst sich im Munde auf und ist vor allem sehr stark pulpenschädigend. Seither wird durch umfangreiche Forschung versucht, den Werkstoff zu verbessern. Dies gelingt auch in zunehmendem Maße, so daß heute ein Silikatzement vorliegt, welcher, wenn auch nicht als idealer, so doch als gut brauchbarer Werkstoff zu bezeichnen ist. Ein großer Nachteil ist seine immer noch hohe Löslichkeit.

Nach DEMMEL, EICHNER und VIOHL in EICHNER (8) besteht das Pulver des Silikatzements in der Hauptsache aus Quarz und Aluminiumoxid. MAEGLIN (14) gibt zusätzlich noch Natriumphosphat, Aluminiumphosphat, Natriumcarbonat und Magnesiumoxid an. Die Flüssigkeit besteht aus etwa 50 %iger Phosphorsäure, die mit Aluminium- und Zinksalzen gepuffert ist. Der pH-Wert liegt bei etwa 2.

Beim Anmischen wird aus dem Aluminiumsilikat und der Phos-

phorsäure Kieselsäure und Aluminiumphosphat gebildet. Die Kieselsäure kondensiert und zerfällt in Siliziumoxid, dessen Masse ein Netzwerk bildet, welches das Kondensatiationswasser einschließt. Das so entstandene Gel enthält etwa 60-70 % ungelöstes Pulver (14). KNAPPWOST (13) spricht nur von Aluminiumphosphat.

2.2. Löslichkeit

Die Literatur über Löslichkeitsversuche ist sehr umfangreich. NORMAN, SWARZ und PHILLIPS untersuchen 1957 (16) und 1959 (17) die Löslichkeit in Säuren bei einem mittleren pH-Wert von vier bis fünf im Vergleich zu destilliertem Wasser. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß in organischen Säuren die Löslichkeit größer ist als in destilliertem Wasser. Der höchste Wert wird im einwöchigen Test festgestellt. Das Lösungsmittel wird hierbei alle vierundzwanzig Stunden gewechselt.

Nach KNAPPWOST (nach 2) sind für die Löslichkeit zwei Vorgänge verantwortlich:

1. die enzymatische Zersetzung
2. die physikalische Lösung.

Es löst sich nur das Aluminiumphosphat aus dem Zementgel.

In den Jahren 1967 und 1968 befassen sich WILSON, KENT und BATCHELOR (23, 24, 25, 26) ausgiebig mit Silikatzementen. 1967 untersuchen sie den chemischen Vorgang der Erosion an

den Silikatzementen (23). Sie stellen fest, daß in den ersten vierundzwanzig Stunden eine große Menge in Lösung geht.

Lösliche Phosphate werden anfangs sehr schnell, später nur noch langsam herausgelöst. Ähnlich verhalten sich auch die Silikat-, Natrium- und Fluormengen, wobei die beiden letzten allerdings noch nach dreimonatiger Behandlung in Lösung gehen. Die Verfasser kommen zu der Ansicht, daß sich die Löslichkeitsprüfung über zwei bis drei Wochen erstrekken sollte.

Aus der Arbeit von MEYER (15) geht hervor, daß die Löslichkeit abnimmt, je höher der Pulveranteil ist. Erst bei sehr hohen Pulveranteilen kommt es wieder zu einem leichten Ansteigen, was auf eine inhomogene Mischung zurückzuführen ist. Zu gleichen Ergebnissen kommen ADOLF (2) 1954 und DREYER-JØRGENSEN (5) 1963.

1968 finden EICHNER, LAUTENSCHLAGER und v. RADNOTH (9), daß für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zeit das Grundgesetz der Reaktionskinetik

$$\log S = \log S_o + n \log t$$

angewendet werden kann, wobei S die Löslichkeit, S_o die Löslichkeit nach 24 Stunden, n die Steigung und t die Zeit ausdrückt. Durch Umformung dieser Gleichung kommen die Autoren zu dem Ergebnis

$$S = S_o \, t^n.$$

Die Löslichkeit kann also mathematisch in einer exponentiel-

len Gleichung ausgedrückt werden. Sie nimmt mit der Zeit ab, wird aber nie Null. KNAPPWOST (13), RIETHE und SCHULZ (18), SCHNELL (19) und DRESSLER (6) untersuchen faserarmierte Silikatzemente. Sie können jedoch keine bedeutenden Löslichkeitsveränderungen feststellen.

2.3. Untersuchungsmethoden

Die Spezifikation der American Dental Association (ADA) besteht seit 1938. In Deutschland existierte vor dem Krieg unter der Leitung von SCHOENBECK das Zahnärztliche Material Prüfungsamt in Berlin. Nach 1945 nahm es jedoch nicht wieder seine Arbeit auf. 1949 schlägt WEIKART (22) eine Änderung der Prüfungsvorschriften vor. Er hat mit diesem Vorschlag keinen Erfolg.

1961 wird die ADA-Spezifikation in abgeänderter Form von der Fédération Dentaire Internationale (FDI) übernommen. Sie gilt auch in Deutschland. VIOHL (21) hält diese Vorschrift für die beste zur Zeit bestehende. 1971 schlagen WILSON und BATCHELOR (26) eine neue Methode zur Untersuchung von kleineren Prüfkörpern, wie sie bei der Prüfung von Kapselzementen bereits von DEMMEL (3) verwendet wurden, vor. Hierbei wird erstmalig nicht die gesamte gelöste Menge, sondern nur der Phosphatanteil auf kolorimetrische Weise bestimmt.

Als Nachweismethode gilt hierfür das Molybdänblau-Verfahren, dessen Grundprinzip sich folgendermaßen darstellt:

Das Phosphation bildet mit Ammoniummolybdat einen gelben Niederschlag der Zusammensetzung $(NH_4)_3\,[P(Mo_{12}O_{40})]$, der sich aus der 12-Molybdato-phosphorsäure mit der Formel $H_3\,[(Mo_{12}O_{40})]$ ableitet. Bei der Reduzierung dieser Molybdatlösung entsteht eine tiefblaue Lösung von Mischoxiden, deren Intensität photometrisch gemessen werden kann (11).

Diese Bestimmungsmethode wird auch von der INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION (12) veröffentlicht, die in Großbritannien ein Prüfinstitut der Regierung mit einschließt.

3. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

3.1. Methodik

3.1.1. Herstellung der Proben

Bei der Prüfung von Silikatzementen wird für die Löslichkeit bisher nach der FDI-Spezifikation Nr. 5 verfahren. Da jedoch bei Zementen, die in Kapseln vordosiert sind, aus einer Kapsel nur Mengen erhalten werden, die für Füllungen jedoch nicht für etwa 0,5 ml große Probekörper ausreichen, ist das in der FDI-Spezifikation vorgesehene Verfahren nur schwer für Kapselzemente anwendbar, z. B. durch nochmaliges manuelles Durchmischen von mehreren Kapselmischungen. Da ein Vergleich mit dem herkömmlichen Vorgehen notwendig ist, um Methoden vergleichen zu können, wird hier untersucht, ob mit Hilfe des kolorimetrischen Verfahrens die Löslichkeits-

bestimmung mit den für Kapselzemente erforderlichen kleineren Prüfkörpern durchführbar ist.

Die Herstellung der Proben geschieht bei beiden Methoden in gleicher Art. Die Versuche werden in einem klimatisierten Raum mit einer konstanten Temperatur von 23 $\pm$ 1°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 $\pm$ 5 % durchgeführt. Aus Platzmangel muß der benötigte Trockenofen in einem nicht klimatisierten Vorraum stehen. Die Analysenwaage für die gravimetrische Methode steht nach der FDI-Spezifikation ebenfalls in einem Raum, dessen Klima 23 $\pm$ 1°C und 55 $\pm$ 5 % relative Feuchte aufweist.

3.1.2. Löslichkeitsbestimmung nach der FDI-Spezifikation Nr. 5

Nach der FDI-Spezifikation Nr. 5 werden 0,5 ml Zement von Standardkonsistenz in eine aus rostfreiem Stahl bestehende ringförmige Form zwischen zwei Platten gepreßt. In den noch weichen Zement führt man zuvor ein abgewogenes Stück korrosionsbeständigen Draht ein. Drei Minuten nach Mischungsbeginn werden die Prüfkörper für eine Stunde in eine Kammer mit einer relativen Feuchte von 100 % bei 37°C gelegt. Danach erfolgt das Einhängen von je zwei Proben in ein zuvor auf Gewichtskonstanz von $\pm$ 0,5 mg getrocknetes Wägeglas. Das Gesamtgewicht abzüglich des Glas- und des Drahtgewichtes ist als Probengewicht anzusetzen. Das Wägeglas wird anschließend mit 50 ml destilliertem Wasser gefüllt und für 23 Stunden bei 37°C darin belassen. Nach Ablauf dieser

Zeit entfernt man die Proben, die an der Oberfläche keine Veränderungen aufweisen sollen, aus dem Wasser, welches anschließend bei einer Temperatur von knapp 100°C einzudampfen ist. Daran schließt sich die Trocknung bei 150°C und die Abkühlung in einem Exsikkator auf Raumtemperatur an. Die Gläser werden dann mit einer Genauigkeit von 0,2 mg gewogen und das Verfahren solange wiederholt, bis der Gewichtsverlust in 24 Stunden nicht mehr als 0,5 mg beträgt. Aus der Gewichtszunahme des Wägeglases und dem Gewicht der Zementprobe ist die Löslichkeit in Gewichtsprozenten zu errechnen.

3.1.3. Löslichkeitsbestimmung nach der kolorimetrischen Methode

Bei der kolorimetrischen Löslichkeitsbestimmung wird das in Lösung gehende Phosphat mit Hilfe der Molybdänblau-Reaktion bestimmt. Die Prüfkörpergröße ist in der Spezifikation der INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION (12) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 1 mm angegeben. Das Anmischen der Zemente sowie die gesamte Herstellung der Proben geschieht gemäß der FDI-Spezifikation Nr.5. Nach der Herausnahme der für 23 Stunden in destilliertem Wasser belassenen Proben wird die Lösung in einen 100 ml fassenden Meßkolben gefüllt, mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gemischt. Hiervon werden 10 ml in einen 50 ml fassenden Meßkolben gegeben, 5 ml des Reaktionsmittels hinzugefügt, bis zur Eichmarke mit destillier-

tem Wasser aufgefüllt und durch Umschütteln gemischt. Das Reaktionsreagenz besteht aus:

40 ml einer 10 %igen Lösung von Ammoniummolybdat in 1n Ammoniaklösung
60 ml 20n Schwefelsäure
100 ml frisch hergestellter 4 %iger Ascorbinsäurelösung.

Außerdem wird eine Phopshatstandardlösung von 10 µg P_2O_5 pro ml hergestellt und mit 10 ml dieser Standardlösung ebenso verfahren,wie mit der zu untersuchenden Lösung unbekannter Konzentration. Zusätzlich wird noch aus 5 ml des Reaktionsreagenz, mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt, ein Leerwert hergestellt, durch den die Eigenfarbe des Reaktionsreagenz bei der Messung berücksichtigt wird. Für 24 Stunden sind die Meßkolben bei Raumtemperatur zu belassen. Daran schließt sich die Bestimmung der Extinktion mit einem Photometer, das die Bestimmung bei einer Wellenlänge von 644 nm zuläßt, bei einer Schichtdicke von 1 cm an. Aus der Extinktion der Probe und des Standards läßt sich, solange eine lineare Abhängigkeit besteht, nach der Formel

$$\frac{E_x}{E_{St}} \cdot (St) = X$$

die Konzentration der Probe errechnen. In der Formel bedeuten

E_x = Extinktion der Probe
E_{St} = Extinktion des Standards
(St)= Konzentration des Standards.

3.2. Versuchsmaterial

Es werden sieben handelsübliche Silikatzemente als Pulver und Flüssigkeit und fünf in Kapseln vordosierte Silikatzemente untersucht. Die Fabrikate, die Hersteller und die Chargennummern sind aus den folgenden Tabellen zu ersehen.

Fabrikat	Hersteller	Chargennummer	
		Pulver	Flüssigk.
Achatit biochromatic	Vivadent Schaan/	101/36	808
Achat. biochr. rap.	Liechtenstein	087/36	760
Bio-trey	De Trey Zürich	MG 1	JM 1
Translucin	Drala Dental KG	14771	181270
Zhanelka	K. Zhanel	435	---
Luxsilit	DMG Hamburg	508	509
Omnifil	Jota	535/369	536/110
			536/158
			536/258
			536/388

Tabelle 1: Verwendete, nicht vordosierte Silikatzemente, Hersteller und Chargennummern

Fabrikat	Hersteller	Chargennummer
Silicap	Vivadent	281071
Silicap rap.	Vivadent	020670
Bio-trey	De Trey	109 1009 041169
Zhanelkap	Konrad Zhanel	2001
Top-Silic	Jota	11

Tabelle 2: Verwendete, in Kapseln vordosierte Silikatzemente, Hersteller und Chargennummern.

3.3. Vorversuche

Zunächst soll mit Vorversuchen die Anmischtechnik und die Herstellung der Prüfkörper auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft werden. Dazu gehört die Bestimmung der Standardkonsistenz nach der FDI-Spezifikation Nr. 5. Es werden abgewogene Pulvermengen mit jeweils 0,4 ml Flüssigkeit vermischt. Von dieser Mischung wird Zement in einen durch einen Gummistopfen auf 0,5 ml begrenzten Hohlraum einer Glasröhre von 10 mm Durchmesser gegeben und auf eine Glasplatte entleert. Diese Probe wird mit einem Gesamtgewicht von 2500 g belastet. Die Wiederholung des Versuches mit veränderten Pulvermengen geschieht solange, bis die durchschnittliche Länge des größeren und des kleineren Durchmessers 25 $\pm$ 1 mm beträgt. Die hierzu benötigte Pulvermenge, auf die nächsten 0,05 g gerundet, stellt zusammen mit 0,4 ml Flüssigkeit die Standardkonsistenz dar. Die Werte sind aus Tabelle 3 zu ersehen.

Fabrikat	Gramm Pulver für Standardkonsistenz
Achatit-biochromatic	1,40
Achatit-biochr. rap.	1,40
Bio-trey	1,50
Translucin	1,25
Zhanelka	1,45
Luxsilit	1,45
Omnifil	1,15

Tabelle 3: Standardkonsistenz der Silikatzemente

Da sich bei den Vorversuchen herausgestellt hat, daß sich die kleinen Prüfkörper aus der ungeschlitzten Form nur sehr schlecht herauslösen lassen, wird untersucht, ob sich die Isolierung der Form mit mikrokristallinem Wachs auf die Löslichkeit auswirkt. Da die hierbei auftretenden Abweichungen im Bereich der durch die Versuchsdurchführung bedingten Streuung liegen,kann bei den Hauptversuchen die Form isoliert werden.

3.4. Herstellung der Reagenzien

Für den Nachweis des gelösten Phosphates mit Hilfe der Molybdänblaureaktion sind folgende Reagenzien notwendig:

1. Phosphatstandardlösung

   Diese wird hergestellt, indem 0,2 g wasserfreies di-Natriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4) in einem Liter destilliertem Wasser gelöst werden. Die Konzentration

beträgt jetzt 100 µg P_2O_5/ml. Durch Verdünnung von 1:10 läßt sich ein Arbeitsstandard von 10 µg/ml herstellen.

2. 10 %ige Lösung von Ammoniummolybdat in 1n Ammoniak
   Dazu wird zunächst die 1n Ammoniaklösung hergestellt, indem 32 ml konzentriertes Ammoniak (NH_3, d=0,88) auf 500 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt werden. Es werden nun 50 g Ammoniummolybdat ($[NH_4]_2MoO_4$) in einen 500 ml fassenden Meßkolben gefüllt und bis zur Eichmarke mit der Ammoniaklösung aufgefüllt.
3. 20n Schwefelsäure
   Hierzu werden 980 g konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4, d=1,84) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.
4. 4 %ige Ascorbinsäurelösung
   Diese muß vor jedem Versuch frisch hergestellt werden, indem 4 g Ascorbinsäure in einen 100 ml fassenden Meßkolben gegeben werden und bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt wird.

Durch Mischen von 40 ml der Ammoniummolybdatlösung, 60 ml der 20n Schwefelsäure und 100 ml der Ascorbinsäurelösung wird das für den Phosphatnachweis benötigte Reagenz hergestellt. Bei der Herstellung ist auf peinlichste Sauberkeit zu achten, da die geringste Verunreinigung durch Phosphate zur Störung des Versuches und damit zu falschen Meßwerten führt.

3.5. Versuchsdurchführung bei handgemischten Proben

3.5.1. Herstellung der Prüfkörper

Die Prüfkörperherstellung geschieht gemäß der FDI-Spezifikation Nr. 5. Als Form dient für die kolorimetrische, wie auch für die gravimetrische Versuchsreihe, zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse ein geschlitzter Stahlring von 20 mm Innendurchmesser und 1,5 mm Höhe. Der Ring wird durch einen Draht, der außen in einer Rille liegt und dessen Enden fest zusammengedreht sind, geschlossen gehalten. Zusätzlich wird für den kolorimetrischen Versuch noch eine Form von 10 mm Durchmesser und einer Höhe von 1 mm benutzt, wie sie von A. D. WILSON und R. F. BATCHELOR (26) angegeben ist. Die Form wird auf eine mit Polyäthylenfolie überzogene Glasplatte gelegt und ein zuvor abgewogener Draht von 0,01 mm bis 0,015 mm Durchmesser und etwa 6 cm Länge sowie eine zweite mit Polyäthylenfolie überzogene Glasplatte bereitgelegt. Danach erfolgt das Mischen des Zementes und das Füllen der Form gemäß der FDI-Spezifikation Nr. 5. Die mit einer Schraubzwinge zwischen den zwei Glasplatten gepreßte Form wird sodann drei Minuten nach Mischungsbeginn in die feuchte Kammer mit 37°C und relativer Feuchte von 100 % gelegt. Nach einer Stunde wird die Form durch Entfernen des verdrillten Drahtes und Einschieben eines Spatels in den Schlitz geöffnet, und der Prüfkörper entfernt. Bei Omnifil ergeben sich hierbei häufig Schwierigkeiten, da die Proben sehr stark an der Wand haften und beim Entfernen zerbrechen. Die Herstellung der kleinen Proben erfolgt in gleicher Weise. Da die

hierfür benutzte Form jedoch nicht geschlitzt ist, wird zum Entfernen mit einer Plastikscheibe, deren Durchmesser dem Innendurchmesser der Form entspricht, die Zementscheibe vorsichtig aus dem Ring herausgedrückt. Dies gelingt leichter, wenn man zuvor die Form mit mikrokristallinem Wachs isoliert.

3.5.2. Versuchsablauf

3.5.2.1. Gravimetrische Methode

Für die Löslichkeitsbestimmung nach der FDI-Spezifikation Nr. 5 werden Wägegläser von 50 ml Inhalt benötigt, welche zuvor mit einer Genauigkeit von 0,2 mg gewogen werden. Die Wägung wird fünfmal wiederholt und der geringste Wert als Ausgangswert benutzt. Die Wägung wird in einem klimatisierten Raum durchgeführt, dessen Klima dem des Raumes gleicht, in welchem die Prüfkörper hergestellt werden. Es ist eine durchschnittliche Genauigkeit von 0,4 bis 0,6 mg erzielt worden. Der Versuchsablauf erfolgt gemäß der FDI-Spezifikation Nr. 5, wie dieser auf der Seite 13 beschrieben ist.

3.5.2.2. Kolorimetrische Methode

Der Versuchsablauf für die Phosphatbestimmung ist bis zur Herausnahme der Prüfkörper aus den Gläsern der gleiche, wie bei der gravimetrischen Bestimmung. Die Ermittlung des Gewichtes der Gläser entfällt, da dieses für die Bestimmung nicht erforderlich ist.
Die in den Gläsern befindliche Lösung wird vollständig in

einen 100 ml fassenden Meßkolben gespült und bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Nach der Arbeit von A.D. WILSON und R.F. BATCHELOR (26) sollen 10 ml der verdünnten Lösung in einen 50 ml fassenden Meßkolben gegeben und bis zur Eichmarke aufgefüllt werden. Hierbei erhält man jedoch, wie Vorversuche ergeben haben, für die verwendeten großen Prüfkörper eine zu hohe Konzentration von Phosphat, die den Meßbereich überschreitet. Bei einer Reduzierung auf 2 ml pro 50 ml, dies entspricht einer Verdünnung von 1:5, erhält man meßbare Phosphatkonzentrationen. Diese Verdünnung ist bei der Berechnung zu berücksichtigen. In einen 50 ml fassenden Meßkolben werden 2 ml der Lösung pipettiert, 5 ml des Reaktionsreagenz hinzugegeben und bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Ebenso verfährt man mit 10 ml der Phosphatstandardlösung und einem Leerwert.Die Meßkolben werden nun 24 Stunden zur Entwicklung der Farbreaktion stehengelassen. Danach erfolgt die Messung der Extinktion der Probe und des Standards bei einer Wellenlänge von 644 nm und einer Schichtdicke von 1 cm. Für die Messung kommt ein lichtelektrisches Stufenphotometer Typ Eppendorf zur Anwendung. Die Errechnung der Konzentration erfolgt nach der auf Seite 15 angegebenen Formel.

Die so erhaltene Konzentration wird mit der Lösungsmenge - bei der hier verwendeten zusätzlichen Verdünnung mit 500 - multipliziert. Dieser Wert gibt die in Lösung gegangene Menge Phosphat an. Dividiert man durch das Prüfkörpergewicht in Gramm, so erhält man als Endwert die gelöste Menge Phosphat pro Gramm Zement.

Im zweiten Teil der Versuche werden die Zemente darauf untersucht, ob sie den von A.D. WILSON und R.F. BATCHELOR (26) angegebenen Grenzwert erreichen oder nicht. Dieser ist mit 7,5 mg P_2O_5 pro Gramm Zement angegeben. Man benötigt hierfür Prüfkörper von 10 mm Durchmesser und 1 mm Höhe. Der Versuchsablauf gleicht dem der großen Prüfkörper. Es entfällt lediglich die zusätzliche Verdünnung.

3.5.3. Ergebnisse

Bei der gravimetrischen Löslichkeitsbestimmung ergeben sich die in der Tabelle 4 mit den Werten aus der kolorimetrischen Bestimmung gegenübergestellten Werte. Es gelangten bei den großen Prüfkörpern jeweils 20, bei den kleinen jeweils 10 Prüfkörper bei 10 Messungen zur Prüfung. Die Einzelwerte sind aus Tabelle 8 im Anhang zu ersehen. Die graphische Darstellung ist in Abbildung 1 zu finden.

	Löslichkeit		
	Gew.-%	mg P_2O_5/g	Zement
Probengröße	20x1,5 mm	20x1,5 mm	10x1,0 mm
Fabrikat			
Achatit-biochr. rap.	1,16	1,08	2,08
Achatit-biochromatic	0,63	1,60	3,17
Bio-trey	0,44	1,61	3,30
Zhanelka	0,65	2,08	5,21
Luxsilit	0,81	3,08	6,36
Translucin	1,35	7,72	13,38
Omnifil	2,08	9,61	17,75

Tabelle 4: Mittelwerte (n = 10) der gravimetrischen und der kolorimetrischen Löslichkeitsbestimmung bei verschiedener Prüfkörpergröße

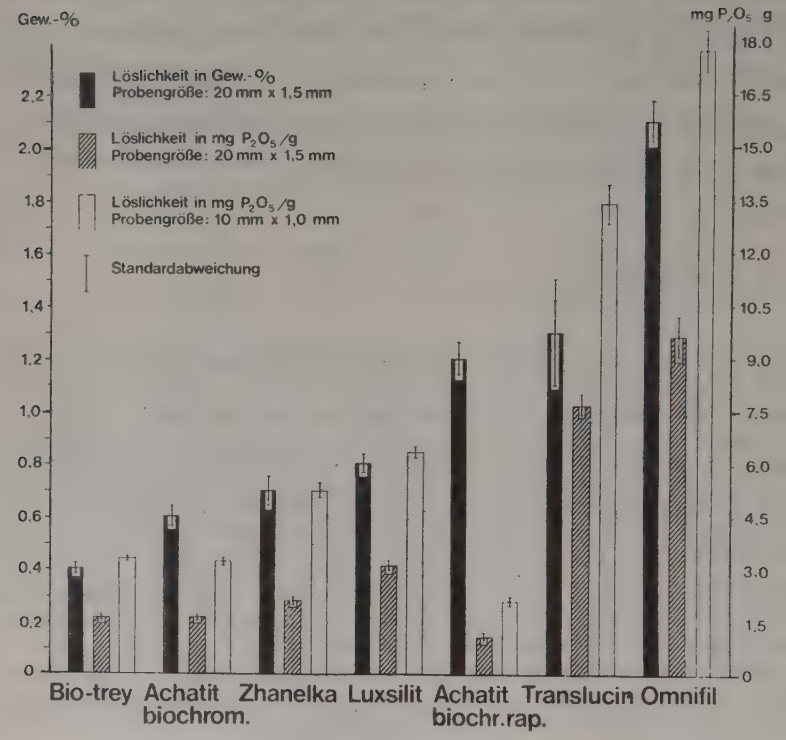

Abbildung 1

Löslichkeit von sieben Silikatzementen bei verschiedenen Bestimmungsmethoden und unterschiedlicher Probengröße

Bei den kleinen Prüfkörpern von nur 10 mm Durchmesser verdoppeln sich die Werte etwa. Den Anforderungen der FDI-Spezifikation Nr. 5 entsprechen die Zemente Bio-trey, Achatit-biochromatic, Zhanelka und Luxsilit. Unter dem von der INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION (ISO) (12) angesetztem Grenzwert für den Phosphatgehalt bei kleinen Prüfkörpern liegen die Zemente Bio-trey, Achatit-biochromatic, Achatit-biochromatic rapid, Zhanelka und Luxsilit. Die Zemente Translucin und Omnifil liegen bei beiden Meßmethoden außerhalb der Grenzwerte.

Die Löslichkeit für Achatit-biochromatic rapid beträgt 1,16 Gewichtsprozent, wogegen die herausgelöste Phosphatmenge nur 1,08 mg/g beträgt. Trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches und einer chemischen Analyse der herausgelösten Substanz kann hierfür keine ausreichende Erklärung gefunden werden.

3.6. Versuchsdurchführung bei Proben aus Kapseln

3.6.1. Herstellung der Prüfkörper

Im zweiten Teil der Untersuchungen erfolgt mit Hilfe der kolorimetrischen Methode die Löslichkeitsbestimmung bei Kapselzementen. Hierzu werden die Kapseln entsprechend der Gebrauchsanweisung zehn Sekunden im Silamatgerät gemischt, dann sofort in die Prüfform mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 1 mm gefüllt. Die Proben werden zwischen zwei mit Polyäthylenfolie überzogene Glasplatten gelegt und

mit einer Schraubzwinge zusammengepreßt. Zwei Minuten nach Mischende erfolgt das Einlegen der Proben in eine feuchte Kammer bei 37°C und 100 % relativer Feuchte für eine Stunde. Nach dieser Zeit wird die Hälfte der Proben aus der Form entfernt, gewogen und in ein Glas mit destilliertem Wasser eingehängt. Die andere Hälfte verbleibt in der Form, deren Gewicht zuvor bestimmt wurde. Nun erfolgt die Wägung der Proben und das Einhängen in destilliertes Wasser.

3.6.2. Versuchsablauf

Die Proben verbleiben ebenfalls für dreiundzwanzig Stunden in dem destillierten Wasser, werden dann abgespült, und die Lösung zur Phosphatbestimmung weiterbehandelt, wie es im ersten Teil der Arbeit bereits beschrieben ist. Nach 24 Stunden erfolgt wiederum im Eppendorf-Photometer bei 644 nm die Messung der Extinktion und die Bestimmung der gelösten Phosphatmenge pro Gramm Zement.

3.6.3. Ergebnisse

Die Mittelwerte der Löslichkeit in mg P_2O_5 pro Gramm Zement sind aus Tabelle 5 zu ersehen. Die Einzelwerte sind in Tabelle 9 im Anhang aufgeführt. Graphisch sind die Ergebnisse in der Abbildung 2 dargestellt. Alle Zemente entsprechen den Anforderungen, die mit dem Grenzwert von 7,5 mg P_2O_5/Gramm Zement als oberste Grenze angegeben sind. Die Löslichkeit der Prüfkörper ohne Form liegt jeweils etwas höher, als die

der mit Form.

Fabrikat	Löslichkeit	
	mit Form	ohne Form
Silicap rapid	1,54	1,58
Silicap	2,09	2,54
Bio-trey	2,49	2,94
Zhanelkap	4,53	5,94
Top-Silic	4,10	5,35

Tabelle 5: Mittelwerte der Löslichkeit in mg Phosphat (P_2O_5) pro Gramm Zement bei einer Probengröße von 10 mm Durchmesser und 1 mm Höhe mit und ohne Form.

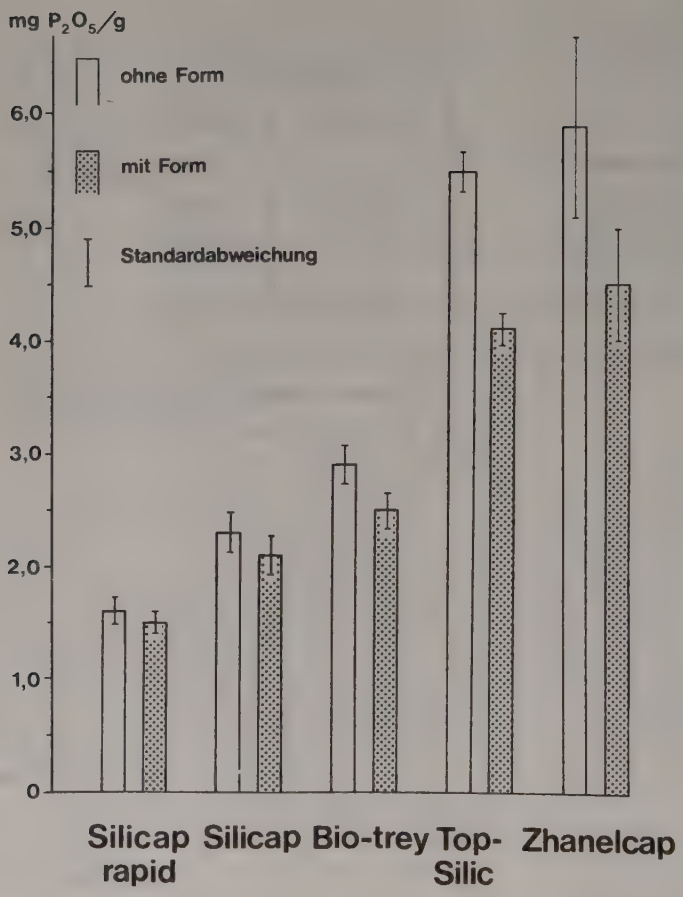

Abbildung 2

Phosphatlöslichkeit bei kleinen Proben (10 mm x 1,0 mm) mit und ohne Form

Eine statistische Überprüfung mit dem KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Test (20; SIEGEL, Seite 127-136) ergibt für Silicap rapid nicht signifikante Unterschiede. In Tabelle 6 sind die kumulativen Häufigkeiten S - n_1 = 20 Versuche ohne Ring und n_2 = 20 Versuche mit Ring - für die Phosphatlöslichkeit in Stufen von 0,05 zu 0,05 mg P_2O_5 pro Gramm Zement zu finden. In der unteren Zeile sind die Differenzen D der kumulativen Häufigkeiten S n_1 - S n_2 ausgerechnet. Die größte Differenz beträgt D_{max} = 4. Für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von α = 0,05 muß jedoch $D_{max} \triangleq 8$ sein.

Für Silicap muß wegen der unterschiedlichen n für die Versuche ohne und mit Ring die statistische Überprüfung über χ^2 erfolgen. χ^2 läßt sich aus der größten Differenz D und der Anzahl der Versuche n_1 und n_2 nach der Gleichung:

$$\chi = 4\, D^2 \frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}$$ berechnen.

Am D_{max} = 0,42 (20; SIEGEL, S. 134) ergibt sich mit n_1 = 16 und n_2 = 24 ein χ^2 = 6,67. Mit einem Freiheitsgrad df = 2 ergibt sich aus $\chi^2_{0,05}$ = 5,99, daß für Silicap ein signifikanter Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne Ring besteht.

Da für die anderen Kapselmaterialien Bio-trey, Top-Silic und Zhanelkap im Gegensatz zu Silicap keine Überlappung der Standardabweichungen (Abb. 2) besteht, müssen auch für diese Materialien signifikante Unterschiede für die Löslichkeitsbestimmung mit und ohne Ring bestehen.

P_2O_5 mg/g	1,3-1,34	1,35-1,39	1,4-1,44	1,45-1,49	1,5-1,54	1,55-1,59	1,6-1,64	1,65-1,69	1,7-1,74	1,75-1,79	1,8-1,84
Sn_2	0	0	4	7	8	13	18	18	20	20	20
Sn_1	1	2	3	3	6	10	15	18	18	19	20
D	-1	-2	1	4	2	3	3	0	2	1	0

Tabelle 6: Kumulative Häufigkeiten Sn_1 und Sn_2 und deren Differenz D

4. DISKUSSION

4.1. Methodik

Die bisherige Löslichkeitsbestimmung beruht auf der gravimetrischen Messung der gesamten herausgelösten Substanz. Da es sich hierbei meßtechnisch aber nur um sehr geringe Mengen handelt, ist für ein meßbares Ergebnis eine Mindestgröße der Prüfkörper erforderlich. Zur Prüfung von Kapselzementen ist diese Probe aus einer Kapsel nicht herzustellen. Es müssen also mehrere Kapseln vermischt werden. Diese Methode ist jedoch zum einen sehr umständlich und zum anderen ungenau, da durch das nachträgliche Vermischen die genaue Mischungszeit nicht einzuhalten ist. Da in der zahnärztlichen Praxis aus Rationalisierungsgründen und wegen der immer gleichbleibenden Qualität der vordosierten Zemente diese überwiegend benutzt werden, ist deren Prüfung mindestens ebenso wichtig, wie die der nicht vordosierten Zemente.

Bei der von A.D. WILSON und R.F. BATCHELOR (26) und der INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION (12) vorgeschlagenen Prüfung mit Hilfe der Phosphatlöslichkeit wird nur die in Lösung gegangene Menge P_2O_5 gemessen. Es bleiben andere Stoffe unberücksichtigt. Dieser Nachteil scheint sich bei Achatit-biochromatic rapid bewahrheitet zu haben. Es dürfte sich hierbei jedoch um eine Ausnahme handeln, da nach Untersuchungen von KNAPPWOST (13) sowie A.D. WILSON und R.F. BATCHELOR (23) bei der Lösung von Zementen in überwiegender Menge Phosphate in Lösung gehen. Es handelt

sich hierbei um die Natriumsalze des Dihydrogenphosphates. Trotz des Nachteils der Messung von nur einer gelösten Substanz ist die Methode auch wegen ihrer guten Reproduzierbarkeit, sowie ihrer sehr großen Genauigkeit als gut zu bezeichnen. Beim Vergleich der Variabilitätskoeffizienten, die aus der Tabelle 7 zu ersehen sind, ist zu erkennen, daß diese, abgesehen von Omnifil und Luxsilit, bei der kolorimetrischen Bestimmung niedriger als bei der gravimetrischen sind. Bei Omnifil ist der Wert leicht erhöht, und bei Luxsilit sind beide Werte gleich. Die Genauigkeit der Phosphatbestimmungsmethode ist also, wie sich aus den hier gefundenen Erkenntnissen ergibt, größer als die der bisher gebräuchlichen Methode. Sieht man von dem Wert für Achatit-biochromatic rapid ab, läßt sich feststellen, daß eine Löslichkeitsbestimmung mit Hilfe der Phosphatlöslichkeit durchaus vertretbar und genauer ist.

Als weiterer Vorteil ist zu erwähnen, daß die von ABRAHAM (1) und MEYER (15) beschriebenen Schwierigkeiten bezüglich der Trocknung zur Gewichtskonstanz entfallen, und die Phosphatbestimmungsmethode einen wesentlich geringeren Zeitaufwand erfordert.

4.2. Ergebnisse

4.2.1. Handgemischte Proben

Eine Gegenüberstellung der Werte beider Methoden ist in der Abbildung 1 zu sehen. Hier ist in Form von Säulendia-

grammen die Löslichkeit in Gewichtsprozent, sowie die Phosphatlöslichkeit, ausgedrückt in mg P_2O_5/g Zement, bei großen und kleinen Prüfkörpern, eingezeichnet. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Grenzwerte in Gewichtsprozent und

Fabrikat	gravimetrische Bestimmung	kolorimetrische Bestimmung	
		große Prüfkörper	kleine Prüfkörper
Bio-trey	0,046	0,013	0,020
Achatit-biochromatic	0,065	0,029	0,036
Zhanelka	0,074	0,048	0,036
Luxsilit	0,034	0,034	0,028
Translucin	0,152	0,035	0,042
Achatit-biochr. rap.	0,053	0,080	0,034
Omnifil	0,034	0,056	0,034

Tabelle 7: Variabilitätskoeffizienten

in mg P_2O_5/g im gleichen Abstand von der Nullinie gewählt worden. Die sich daraus ergebende Ordinatenskala ist für die gravimetrischen Werte in Gewichtsprozent links und für die kolorimetrische Messung in mg P_2O_5/g rechts eingetragen. Bei der Betrachtung der Abbildung läßt sich ein eindeutiger Zusammenhang der Phosphatlöslichkeit mit der Gesamtlöslichkeit feststellen. Höhere gravimetrische Werte hängen mit höherer Phosphatlöslichkeit zusammen. Ein Vergleich der Mittelwerte und der Standardabweichungen erübrigt eine statistische Prüfung auf signifikante Unterschiedlichkeit. Ferner scheint der festgelegte Grenzwert, wie aus der Abbildung

zu ersehen ist, zu etwa gleichen Ergebnissen zu führen. Vergleicht man in der Abbildung 1 die Werte beider Prüfungen, so ist klar zu erkennen, daß diejenigen Zemente - mit Ausnahme von Achatit-biochromatic rapid - die bei der gravimetrischen Prüfung über dem Grenzwert liegen, dieses auch bei der Phosphatbestimmung tun. Voraussetzung hierfür ist, daß bei der Phosphatbestimmung die kleinen Prüfkörper, für die der Grenzwert berechnet wurde, berücksichtigt werden. Die Abbildung 3 verdeutlicht die Abhängigkeit und zeigt, daß es sich um eine lineare Abhängigkeit handelt. Die Gerade wurde mit Hilfe des linearen Korrelationskoeffizienten bestimmt, zu dessen Berechnung der Wert für Achatit-biochromatic rapid nicht berücksichtigt wurde. Die Werte der Löslichkeitsbestimmung sowie die Standardabweichungen sind eingezeichnet. Auf der Ordinate ist die Löslichkeit in Gewichtsprozent und auf der Abszisse in mg P_2O_5/g abzulesen. Der Wert für Achatit-biochromatic rapid wurde zu dieser Berechnung unberücksichtigt gelassen, da sich bei diesem im Gegensatz zu allen anderen kein Zusammenhang der beiden Untersuchungsmethoden erkennen läßt. Trotz einer Analyse der gelösten Substanz ist hierfür keine Begründung zu finden. Es ist zu vermuten, daß es sich um lösliche Bestandteile oder starke Verunreinigungen im Zement handelt, die kein Phosphat enthalten und so eine extrem hohe Löslichkeit verursachen. Da in der Regel eine derartige Verunreinigung nicht vorkommt, soll dieser Zement hier nicht berücksichtigt werden.

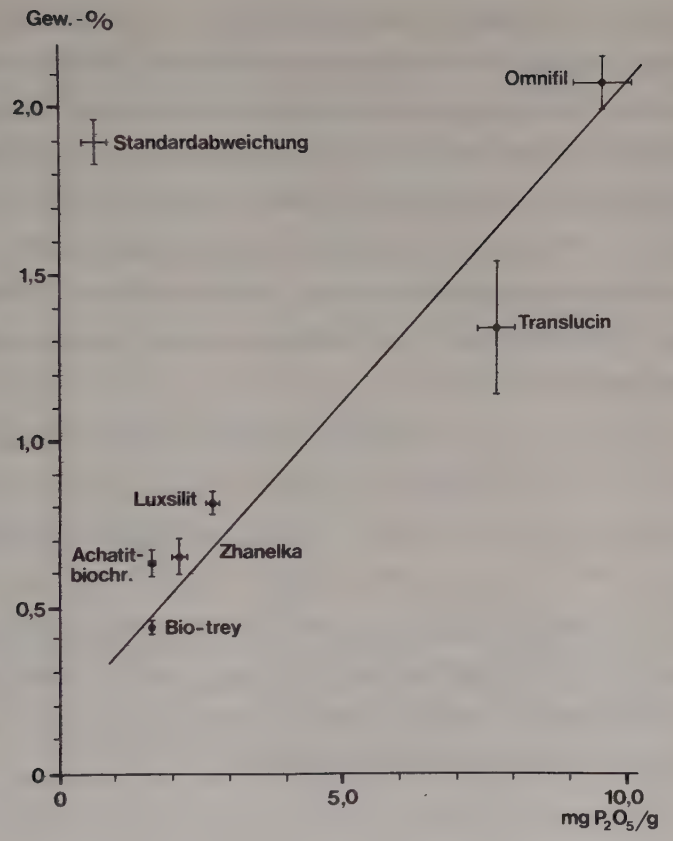

Abbildung 3

Abhängigkeit der Phosphatlöslichkeit von der Gesamtlöslichkeit

Betrachtet man in der Abbildung 1 die Phosphatlöslichkeit der großen und kleinen Prüfkörper, erkennt man, daß ein Verhältnis von etwa 1:2 vorliegt. Rechnerisch ergibt sich, daß dieses Verhältnis 1:2,2 beträgt. Das Verhältnis der Oberflächen zueinander beträgt 1:3,83. Liegt hier auch eine große Differenz vor, deren Ursache jedoch erklärbar ist, so unterstützen die Werte doch die von DEMMEL (3), EICHNER, LAUTENSCHLAGER und von RADNOTH (9) und von WILSON und Mitarbeitern (23) festgestellte Abhängigkeit der Löslichkeit von der Oberfläche.

Eine Erklärung für den Größenunterschied der Werte liegt darin, daß mit ansteigender Phosphationenkonzentration im Lösungsmittel das Lösungsgefälle abnimmt, und nur noch geringfügige Mengen bis zur Sättigung in Lösung gehen. Es geht hieraus also weiterhin hervor, daß für eine genaue Löslichkeitsuntersuchung genügend Lösungsmittel, beziehungsweise bei vergleichenden Untersuchungen Lösungsmittel stets in der gleichen Menge vorhanden sein muß.

4.2.2. Kapselproben

Die Werte der Phosphatlöslichkeit für Kapselzemente mit und ohne Form sind in der Abbildung 2 graphisch dargestellt. Hier ist festzustellen, daß beim Vorhandensein der Form die Löslichkeitswerte etwas niedriger sind. Dies ist erklärlich, da, wie oben bereits erwähnt, eine Abhängigkeit zur Oberfläche besteht. Errechnet man das Verhältnis der Oberflächen zueinander, ergibt sich ein Wert von 1:1,20, gegenüber

einem Verhältnis der Löslichkeitswerte von 1:1,03 bis 1:1,31; dies entspricht einem Mittelwert von 1:1,21.
Ein Unterschied der Löslichkeitswerte der Proben mit und ohne Ring durch die Streuung, der bei so geringen Differenzen möglich ist, ist auszuschließen, da im statistischen Test eine Signifikanz der Werte mit Ausnahme für Silicap rapid nachgewiesen werden konnte. Es ist also nach den hier erfolgten Untersuchungen nicht erforderlich, die Proben aus der Form zu entnehmen, wenn die gefundenen Löslichkeitswerte mit dem Faktor 1,2, der sich aus dem Oberflächenunterschied ergibt, multipliziert werden.

5. KLINISCHE HINWEISE

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen handelt es sich lediglich um Laborversuche. Diese sind jedoch zur Vergleichbarkeit gleichartiger Untersuchungen erforderlich. Es kann nicht vorausgesetzt werden, daß die hier gefundenen Ergebnisse voll in den klinischen Bereich übertragen werden können, da das Mundmilieu von Patient zu Patient sehr unterschiedlich ist. Aus dem gleichen Grund ist auch eine Untersuchung im Munde kaum durchführbar. Der Vorteil der Phosphatbestimmung ist in der zu prüfenden Probengröße zu sehen. Es ist hiermit leicht möglich, die in der heutigen Praxis verwendeten Kapselzemente auf einfachere Weise als bisher zu prüfen. Außerdem entsprechen die Prüfkörper in ihrer Größe eher den im Munde verwendeten Silikatzementmengen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Es werden sieben handelsübliche, nicht vordosierte und fünf in Kapseln vordosierte Silikatzemente auf ihre Löslichkeit untersucht. Die handgemischten Prüfkörper werden nach der FDI-Spezifikation Nr. 5 hergestellt. Die Löslichkeitsbestimmung erfolgt:

1. Nach der gravimetrischen Methode, wie sie in der FDI-Spezifikation Nr. 5 und in DIN 13 902 beschrieben ist.
2. Mit Hilfe des kolorimetrischen Verfahrens, bei dem die in Lösung gegangene Menge Phosphat (P_2O_5) mit einem Photometer gemessen wird. Die Versuche werden mit Prüfkörpern von 20 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe, sowie mit solchen von 10 mm Durchmesser und 1 mm Höhe durchgeführt.

Die Grenzwerte der FDI-Spezifikation Nr. 5 überschreiten drei Fabrikate (Translucin, Omnifil und Achatit-biochromatic rapid). Vier Fabrikate genügen den Anforderungen (Bio-trey, Achatit-biochromatic, Zhanelka und Luxsilit). Bei der Phosphatlöslichkeit sind, mit Ausnahme von Achatit-biochromatic rapid (niedrigere P_2O_5-Löslichkeit), gleiche Verhältnisse anzutreffen.

Eine eindeutige Erklärung für das Herausfallen dieses Fabrikates aus der Untersuchungsreihe kann trotz einer Analyse der gelösten Substanz nicht gefunden werden. Die Phosphatlöslichkeit steht in einem linearen Verhältnis zur Gesamtlöslichkeit. Ferner bestätigt sich die von vielen Autoren gefundene Abhängigkeit der Löslichkeit von der Oberfläche.

Aus diesem Grund kann auch bei der Löslichkeitsbestimmung mit Proben von 10 mm Durchmesser und einer Höhe von 1 mm auf das Entfernen der Form verzichtet werden, da hierdurch die Versuchsdurchführung wesentlich erleichtert wird. Die Löslichkeitswerte müssen lediglich der veränderten Oberfläche angepaßt werden, indem sie mit dem Faktor 1,2 multipliziert werden.

7. SCHRIFTTUM

(1) ABRAHAM, B.: Untersuchung von vier Zinkphosphatzementen auf Druckfestigkeit und Löslichkeit nach der FDI-Spezifikation Nr. 6 bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis. Med. Diss. FU Berlin 1973

(2) ADOLF, W.: Die Lösungsgeschwindigkeit von Phosphatzementen bei verschiedenen Anrührverhältnissen. Med. Diss. Tübingen 1954

(3) DEMMEL, H.-J.: Zur Prüfung zahnärztlicher Zemente nach der FDI-Spezifikation bei veränderten Prüfkörpermaßen. Zahnärztl. Welt/Reform 8, 329-332 (1971)

(4) DIN 13 902: Silikatzemente Beuth-Vertrieb, Berlin und Köln (1972)

(5) DREYER-JØRGENSEN, K.: On the Solubility of Silicates Cements. Acta odont. Scand. 21, 141-158 (1963)

(6) DRESSLER, H.: Mechanisch-physikalische Untersuchungen von zehn Silikatzementen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 19, 820 (1964)

(7) EICHNER, K.: Zahnärztliche Werkstoffe in klinischer Sicht. in: Dtsch. Zahnärztekal. S. 34 Hanser, München 1965

(8) EICHNER, K.: Leitfaden Zahnärztlicher Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 3. Auflage, Hüthig, Heidelberg 1974

(9) EICHNER, K., LAUTENSCHLAGER, E. P. und von RADNOTH, M.: Investigation Concerning the Solubility of Dental Cements. J. Dent. Res. 47, 280-285 (1968)

(10) FÉDÉRATION DENTAIRE INTERNATIONALE:
Spezifikation Nr. 5 für Silikatzemente.
Zahnärztl. Mitt. 57, 223 (1967)

(11) HOLLEMANN-WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie.
71.-80. Aufl., Walter de Gruyter,
Berlin (1971)

(12) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION:
Draft Specification for Capsulated Dental
Silicate and Silico-Phosphate Cements.
ISO/TC 106/WG 1 Doc. No. 39
British Standard Institution, London 1970

(13) KNAPPWOST, A.: Eigenschaften und Aufbau von Gitterwerkstoffen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 9, 313 (1954)

(14) MÄGLIN, B.: Die Silikatfüllung.
Dtsch. Zahnärztebl. 14, 399 (1960)

(15) MEYER, E.: Untersuchungen von vier Silikatzementen auf Druckfestigkeit und Löslichkeit nach der FDI-Spezifikation Nr. 5 bei verschiedenen Pulver-Flüssigkeits-Verhältnissen.
Med. Diss., FU Berlin 1969

(16) NORMAN, R. D., SWARTZ, M. L. and PHILLIPS, R. W.:
Studies on Solubility of Certain Dental Materials.
J. Dent. Res. 36, 977-985 (1957)

(17) -,-: Additional Studies on the Solubility of Certain Dental Materials.
J. Dent. Res. 38, 1028 (1959)

(18) RIETHE, P. und SCHULZ, A.: Vergleichende Untersuchungen an Silikatzementen mit und ohne Faserzusatz.
Zahnärztl. Welt/Reform 66, 178 (1965)

(19) SCHNELL, H.: Vergleichende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von zahnärztlichen Silikatzementen mit und ohne Gitterkomponente und von selbsthärtenden Kunststoffen
Med. Diss., Zürich 1957

(20) SIEGEL, S.: Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences
Mc. Graw-Hill Book Company, Inc.
New York (1956)

(21) VIOHL, J.: Die FDI-Spezifikation - Erprobte Prüfungsvorschriften.
Zahnärztl. Rdsch. 76, 193-197 (1967)

(22) WEIKART, P.: Zur Frage der Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 4, 1550 (1949)

(23) WILSON, A. D. and BATCHELOR, R. F.:
Dental Silicate Cements.
I. The Chemistry of Erosion.
J. Dent. Res. 46, 1075 (1967)

(24) -,-: Dental Silicate Cements.
II. Preparation and Durability.
J. Dent. Res. 46, 1425 (1967)

(25) -,-: Dental Silicate Cements:
III. Enviromente and Durability.
J. Dent. Res. 47, 115 (1968)

(26) -,-: Initial Solubility and Disintegration of Dental Silicate Cements.
Brit. Dent. J. 130, 143 (1971)

(27) WILSON, A. D., KENT, B. E. and BATCHELOR, R. F.:
Dental Silicate Cements.
IV. Phosphoric Acid Modifiers.
J. Dent. Res. 47, 233 (1968)

8. TABELLENANHANG

Tabelle 8: Löslichkeit bei handgemischten Proben

Versuchs Nr.	gravimetrische große Prüfkörper (Gewichtsprozent)	kolorimetrische Bestimmung große (mg P_2O_5/g)	kleine Prüfkörper
		BIO-TREY	
1	0,4383	1,6410	3,2640
2	0,4300	1,5889	3,2569
3	0,4541	1,6158	3,4470
4	0,4277	1,5743	3,3678
5	0,4105	1,6075	3,3097
6	0,4410	1,6091	3,2624
7	0,4762	1,6007	3,3282
8	0,4624	1,6412	3,2640
9	0,4388	1,5988	3,2444
10	0,4691	1,5948	3,2569
n	10	10	10
$\bar{x}$	0,4448	1,6072	3,3001
s	0,0204	0,0212	0,0649
v	0,0459	0,0132	0,0197
		ACHATIT-BIOCHROMATIC	
1	0,6538	1,6392	3,0328
2	0,6446	1,6353	3,2029
3	0,6701	1,5101	3,2313
4	0,6823	1,6160	3,0720
5	0,6296	1,6106	3,2377
6	0,5427	1,5785	3,3173
7	0,6025	1,5922	3,0362
8	0,6007	1,6534	3,1564
9	0,6407	1,5547	3,0493
10	0,6072	1,6566	3,1373
n	10	10	10
$\bar{x}$	0,6274	1,6047	3,1653
s	0,0407	0,0467	0,1124
v	0,0649	0,0291	0,0355

Löslichkeit bei handgemischten Proben

Versuchs-Nr.	gravimetrische große Prüfkörper (Gewichtsprozent)	kolorimetrische Bestimmung große Prüfkörper ($mg\ P_2O_5/g$)	kleine Prüfkörper
		ZHANELKA	
1	0,7018	2,3115	5,1704
2	0,6565	2,1245	5,1362
3	0,6815	2,0832	5,0444
4	0,6938	2,1649	5,4768
5	0,7108	2,0496	5,4348
6	0,5713	2,0006	5,2632
7	0,5829	1,9620	5,1932
8	0,6311	2,0187	5,2813
9	0,6654	2,0517	4,8309
10	0,6351	2,0812	5,2846
n	10	10	10
$\bar{x}$	0,6530	2,0848	5,2116
s	0,0480	0,0990	0,1867
v	0,0735	0,0475	0,0358
		LUXSILIT	
1	0,8354	3,1928	6,6147
2	0,8022	3,1900	6,4831
3	0,7911	3,0663	6,0089
4	0,7731	2,9954	6,2699
5	0,7889	2,9838	6,2337
6	0,8291	2,9274	6,2337
7	0,8069	3,0769	6,4943
8	0,8451	3,0974	6,4966
9	0,8537	3,0177	6,4192
10	0,8192	3,2505	6,3066
n	10	10	10
$\bar{x}$	0,8145	3,0798	6,3561
s	0,0264	0,1043	0,1783
v	0,0342	0,0339	0,0281

Löslichkeit bei handgemischten Proben

Versuchs-Nr.	gravimetrische große Prüfkörper (Gewichtsprozent)	kolorimetrische Bestimmung große Prüfkörper (mg P_2O_5/g)	kleine Prüfkörper
		TRANSLUCIN	
1	1,1561	7,9219	12,6228
2	1,1687	7,8492	13,5150
3	1,0971	7,8273	12,7731
4	1,2067	7,9076	12,5490
5	1,1667	7,9719	13,9734
6	1,5667	7,9099	13,9734
7	1,4778	7,3853	13,9079
8	1,5044	7,1543	13,8275
9	1,5152	7,6546	13,3012
10	1,6231	7,6166	13,3795
n	10	10	10
$\bar{x}$	1,3483	7,7192	13,3829
s	0,2048	0,2686	0,5608
v	0,1519	0,0348	0,0419
		ACHATIT-BIOCHROMATIC RAPID	
1	1,3023	1,2377	2,0762
2	1,1544	1,1105	2,0160
3	1,1705	1,1156	1,9052
4	1,0852	1,0068	2,1152
5	1,2067	0,9855	2,1022
6	1,1357	1,1962	2,0658
7	1,1461	1,0638	2,1152
8	1,0950	1,0818	2,1739
9	1,1265	1,0560	2,0784
10	1,1459	0,9744	2,1739
n	10	10	10
$\bar{x}$	1,1568	1,0828	2,0822
s	0,0618	0,0861	0,0785
v	0,0534	0,0796	0,0377

Löslichkeit bei handgemischten Proben

Versuchs-Nr.	gravimetrische große Prüfkörper (Gewichtsprozent)	kolorimetrische Bestimmung große Prüfkörper (mg P_2O_5/g)	kleine Prüfkörper
		OMNIFIL	
1	2,2162	9,1083	17,2101
2	1,9662	10,4947	17,1703
3	2,0928	9,1128	17,3810
4	2,0914	9,6201	16,9048
5	2,0994	9,5875	18,2584
6	2,1996	9,3809	18,3616
7	1,9720	8,8188	18,1159
8	2,0292	9,8259	18,0861
9	2,0825	10,3925	18,6220
10	2,0688	9,7784	17,3993
n	10	10	10
$\bar{x}$	2,0818	9,6120	17,7509
s	0,0822	0,5424	0,6001
v	0,0395	0,0564	0,0339

Tabelle 9: Kolorimetrische Löslichkeitsbestimmung bei Kapselzementen

Versuchs-Nr.	Prüfkörper ohne Form (mg P_2O_5/g)	Prüfkörper mit Form (mg P_2O_5/g)
	SILICAP	
1	2,066	2,53
2	2,204	2,26
3	2,430	2,09
4	2,140	2,19
5	2,310	2,23
6	2,070	2,13
7	7,050	2,03
8	2,480	2,18
9	4,280	2,04
10	2,310	2,07
11	2,230	2,09
12	2,060	2,08
13	2,420	1,87
14	2,170	2,05
15	2,180	1,82
16	2,300	1,77
17	2,780	
18	2,380	
19	2,280	
20	2,180	
21	2,050	
22	2,150	
23	2,190	
24	2,140	
n	24	16
$\bar{x}$	2,535	2,089
s	1,060	0,181
v	0,420	0,09

ohne Proben Nr. 7 und 9: n = 22, $\bar{x}$ = 2,25, s = 0,172, v = 0,07
ohne Form

Kolorimetrische Löslichkeitsbestimmung bei Kapselzementen

Versuchs Nr.	Prüfkörper ohne Form	Prüfkörper mit Form
	(mg P_2O_5/g)	
	BIO-TREY	
1	2,94	2,27
2	3,14	2,62
3	3,09	2,48
4	2,90	2,37
5	3,40	2,68
6	3,35	2,38
7	2,84	2,53
8	2,89	2,57
9	2,82	2,62
10	2,87	2,64
11	2,70	2,62
12	2,85	2,68
13	2,85	2,49
14	2,88	2,36
15	3,08	2,32
16	2,84	2,21
17	2,90	
18	2,92	
19	2,59	
20	2,84	
21	3,17	
22	2,94	
23	2,80	
24	2,95	
n	24	16
$\bar{x}$	2,94	2,49
s	0,185	0,153
v	0,06	0,06

Kolorimetrische Löslichkeitsbestimmung bei Kapselzementen

Versuchs-Nr.	Prüfkörper ohne Form	Prüfkörper mit Form
	(mg P_2O_5/g)	
	ZHANELKA	
1	5,13	4,12
2	5,25	4,30
3	5,54	4,06
4	5,48	4,00
5	8,72	4,56
6	5,95	4,10
7	5,89	4,83
8	5,93	5,24
9	5,95	4,05
10	6,34	4,50
11	5,00	4,21
12	5,40	4,74
13	5,75	4,11
14	5,50	4,26
15	6,36	4,88
16	4,53	5,02
17	6,16	4,86
18	6,34	5,11
19	5,89	3,87
20	6,00	5,37
21	6,50	4,87
22	7,11	4,76
n	22	22
$\bar{x}$	5,942	4,537
s	0,841	0,450
v	0,14	0,10

Kolorimetrische Löslichkeitsbestimmung bei Kapselzementen

Versuchs-Nr.	Prüfkörper ohne Form (mg P_2O_5/g)	Prüfkörper mit Form
	TOP-SILIC	
1	7,09	3,95
2	7,39	2,77
3	4,49	4,87
4	6,31	2,88
5	3,32	3,49
6	6,29	4,32
7	2,67	4,06
8	5,53	3,57
9	7,30	3,32
10	5,46	3,39
11	3,57	3,25
12	4,34	3,62
13	3,94	4,55
14	6,69	2,73
15	8,00	5,64
16	6,56	3,58
17	3,98	8,55
18	3,56	3,14
19	3,56	4,74
20	6,99	5,67
n	20	20
$\bar{x}$	5,352	4,104
s	1,659	1,356
v	0,31	0,33

Kolorimetrische Löslichkeitsbestimmung bei Kapselzementen

Versuchs-Nr.	Prüfkörper ohne Form	Prüfkörper mit Form
	(mg P_2O_5/g)	
	SILICAP RAPID	
1	1,66	1,54
2	1,67	1,44
3	1,63	1,62
4	1,60	1,59
5	1,54	1,43
6	1,57	1,70
7	1,56	1,58
8	1,79	1,45
9	1,62	1,71
10	1,61	1,55
11	1,68	1,62
12	1,83	1,59
13	1,50	1,45
14	1,38	1,47
15	1,63	1,40
16	1,55	1,60
17	1,55	1,40
18	1,54	1,56
19	1,31	1,61
20	1,40	1,62
n	20	20
$\bar{x}$	1,58	1,54
s	0,12	0,09
v	0,07	0,06

Herrn Professor Dr. J. Viohl möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Dissertationsthemas, für seine Unterstützung und seine wertvollen Hinweise danken.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Professor Dr. H. Newesely für seine Unterstützung bei den in der Arbeit aufgetretenen chemischen Fragen.

Lebenslauf

Am 20. April 1946 wurde ich als Sohn des Oberregierungsrates a.D. Karl-Heinz Hannemann und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Höhne in Berlin-Biesdorf geboren.

Von 1952 bis zur Übersiedlung nach Westberlin 1959 besuchte ich die Grundschule in Ostberlin. Von 1959 bis 1966 besuchte ich die Rückert-Schule in Berlin-Schöneberg, an der ich am 3. März 1966 meine Reifeprüfung ablegte. Ich begann dann an der Freien Universität Berlin das Studium der Zahnheilkunde, das ich nach zehn Semestern am 4. August 1971 mit dem Staatsexamen abschloß.

1972 heiratete ich die medizinisch-technische Assistentin Ingeborg Thümmel. Von 1971 bis 1975 arbeitete ich in zwei Zahnarztpraxen als Assistent. Seit dieser Zeit arbeite ich ebenfalls an meiner Dissertation.

Seit dem 1. Oktober 1975 habe ich mich in Berlin 41 als selbständiger Zahnarzt niedergelassen.